

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 712 175 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
15.05.1996 Patentblatt 1996/20

(51) Int. Cl.⁶: **H01M 4/52**, H01M 4/50,
C01G 53/04, C01G 45/02

(21) Anmeldenummer: **95116940.8**

(22) Anmeldetag: **27.10.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL PT SE

(30) Priorität: **09.11.1994 DE 4439987**

(71) Anmelder: **H.C. Starck GmbH & Co. KG**
D-38642 Goslar (DE)

(72) Erfinder: **Axmann, Peter**
D-37085 Göttingen (DE)

(74) Vertreter: **Steiling, Lothar, Dr. et al**
Bayer AG
Konzernzentrale RP
Patente Konzern
D-51368 Leverkusen (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Mangan(III)-haltigem Nickelhydroxid sowie dessen Verwendung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung Mangan(III)-haltiger Nickel(II)-hydroxid-Pulver, wobei mehr als 50 Mol-% des Mangans in der 3-wertigen Oxidationsstufe vorliegen, durch Kopräzipitation von Nickel-(II)- und Mangan-Salzlösungen mit Alkalilaugen.

EP 0 712 175 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung Mangan(III)-haltiger Nickel(II)-hydroxid-Pulver, wobei mehr als 50 Mol-% des Mangans in der 3-wertigen Oxidationsstufe vorliegen, durch Kopräzipitation von Nickel-

(II)- und Mangan-Salzlösungen mit Alkalilaugen.
Der Einbau von Manganionen in Nickelhydroxid ist in Power Sources 1966, Pergamon Press, Seiten 239 ff. beschrieben. Die Dotierung mit Mangan(II)-Ionen führt dabei zu einem Produkt mit β -Ni(OH)₂-Struktur, die Oxidation mit Wasserstoffperoxid - zu - amorphen - Mangan(IV) - Produkten. Beide Produkte weisen keine Verbesserungen der elektrochemischen Eigenschaften im Vergleich zu undotiertem Nickelhydroxid auf.

Aus der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 23 007.5 geht hervor, daß der Einbau von dreiwertigem Mangan in das Nickelhydroxid zu deutlich verbesserter Zyklenstabilität führt und somit zu erhöhter Ausnutzung des Eielektro-nenschritts bei gleichzeitiger Einsparung von Nickel. Das Produkt kann durch Umsetzung einer Mn(III)- und Ni(II)-Ionen enthaltenden Lösung mit Alkalilaugen hergestellt werden.

Nachteilig ist bei diesem Verfahren der Einsatz von großen Mengen an Mineralsäuren wie H₃PO₄ oder H₂SO₄, deren Anionen zur Stabilisierung des dreiwertigen Mangans in der Salzlösung notwendig sind. Diese oder andere geeignete Anionen verhindern vorzeitige Zersetzung des Mn(III) durch Disproportionierung. Darüber hinaus erfordert das Verfahren große Mengen an Alkalilaugen, womit ein überstöchiometrischer Anfall an Neutralsalzen verbunden ist, welche über das Abwasser entsorgt werden müssen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines umweltfreundlichen Verfahrens zur Herstellung Mn(III)-haltiger Nickelhydroxide.

Es wurde nun gefunden, daß eine Fällung von Ni(II) und Mn(II)-Salzen aus alkalischer Lösung mit anschließender selektiver Oxidation des Mangans überraschenderweise zu einem Mn(III)-haltigen Nickelhydroxid mit Pyroauritstruktur führt. Dabei müssen die Bedingungen für die Fällung und die Oxidation sorgfältig eingehalten werden, um eine Weiter-oxidation der Mn(III)-Ionen zu vierwertigem Mangan und den Zerfall der Pyroauritstruktur zu verhindern.

Gegenstand dieser Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung Mangan(III)-haltiger Nickel(II)-hydroxid-Pulver, wobei mehr als 50 Mol-% des Mangans in der 3-wertigen Oxidationsstufe vorliegen, durch Kopräzipitation von Nickel(II)- und Mangan-(II)-Salzlösungen mit Alkalilaugen, wobei in zweiwertigem Zustand vorliegende Nickel- und Mangan-Salzlösungen kopräzipitiert werden und das im Kopräzipitat enthaltende Mangan mit geeigneten Oxidationsmitteln in die 3-wertige Oxidationsstufe überführt wird.

Die Oxidation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durch Zugabe geeigneter Oxidationsmittel erfolgen. Bevorzugte Oxidationsmittel im Sinne dieser Erfindung sind Sauerstoff, Luft und/oder Wasserstoffperoxid. Diese Oxidationsmittel weisen u.a. den Vorteil auf, daß sie keine zusätzlichen Anionen in das Reaktionsmedium bringen. Vorteilhaft können aber auch Peroxodisulfate, Chlor oder Brom eingesetzt werden.

Auch die Vereinigung des Oxidationsmittels mit der Nickel(II)- und der Mangan(II)-Ionen enthaltenden Salzlösung vor der Zugabe zum Kopräzipitat kann vorteilhaft durchgeführt werden, wobei durch Einhalten des pH-Wertes in der Salzlösung sichergestellt werden muß, daß nicht bereits hier eine Oxidation der Mangan(II)-Ionen erfolgt.

Ebenso ist ein mehrstufiger Prozeß durchführbar, bei dem in einem ersten Schritt das Ni(II)- und Mn(II)-haltige Mischhydroxid in Abwesenheit von Oxidationsmitteln gefällt und das primäre Fällprodukt dann in einem zweiten Schritt durch Überführung in eine oxidierende Vorlage zu Mn(III)-haltigem Nickelhydroxid oxidiert wird.

Eine vorteilhafte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Oxidation im alkalischen Milieu vorgenommen wird, wobei mindestens 80 Mol-%, bevorzugt mindestens 90 Mol-% des Mangans in die 3-wertige Oxidationsstufe überführt werden.

Die Ni(II)- und Mn(II)-Ionen enthaltende Salzlösung kann vorteilhaft durch Auflösung der entsprechenden Salze, vorzugsweise der Sulfate, Phosphate, Chloride und/oder Nitrate hergestellt werden.

Als Alkalilaugen können NaOH und/oder KOH eingesetzt werden, wobei bei weiterer Anwesenheit von Ammoniak sphärische Produkte erhalten werden.

Im Vergleich zum in der deutschen Patentanmeldung P 43 23 007.5 offenbarten Verfahren kann beim erfindungsgemäßen Verfahren die Salzfracht auf ein Drittel reduziert werden. Eine weitere Reduzierung gelingt, wenn die im zweiwertigen Zustand vorliegenden Nickel- und Mangan-Salzlösungen durch anodische Auflösung von metallischem Nickel und/oder Mangan hergestellt werden.

Eine verfahrenstechnisch günstige Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht weiterhin darin, daß die im zweiwertigen Zustand vorliegenden Nickel- und Mangansalzlösungen durch anodische Auflösung von metallischem Nickel und durch Lösen von Mangan(II)-Salzen hergestellt werden.

Für den Fall, daß das erfindungsgemäß hergestellte Mn(III)-haltige Nickelhydroxid Dotierungselemente enthalten soll, wie es teilweise an Nickelhydroxid für die Herstellung von Batterien gefordert wird, kann das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt in Gegenwart von Zink-, Cadmium-, Calcium-, Magnesium-, Cobalt-, Aluminium-, Eisen-, Chrom-, Gallium-, Indiumsalzen und/oder Salzen der Seltenerdelemente durchgeführt werden.

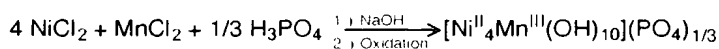
Besonders vorteilhaft am erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß keine instabilen Zwischenstufen in der Salzlösung auftreten. Die Konzentration der Salzlösung kann daher sehr hoch eingestellt werden, wodurch hohe Durchsätze ermöglicht werden.

Weiterhin kommt dieses Verfahren ohne stabilisierende Anionen aus. Diese Tatsache ermöglicht die freie Wahl der zu verwendenden Anionen, wodurch Einfluß auf die elektrochemischen Eigenschaften des Endprodukts genommen werden kann.

Das erfindungsgemäß erhältliche Mangan(III)-haltige Nickelhydroxid-Pulver eignet sich hervorragend als Elektrodennmaterial in Sekundärbatterien. Diese Verwendung ist somit auch Gegenstand dieser Erfindung.

Im folgenden wird die Erfindung beispielhaft erläutert, ohne daß hierin eine Einschränkung zu sehen ist.

Beispiel



Lösung 1: 751 ml wäßrige NiCl_2 -Lösung mit 125 g Ni/l (1,6 mol)
50 g MnCl_2 (0,4 mol)
10,8 ml konz. H_3PO_4 (0,13 mol)

Lösung 2: wäßrige NaOH-Lösung mit 150 g NaOH/l

Versuchsbeschreibung:

In einem thermostatierten 5 l-Becherglas wurden bei einer Temperatur von 35°C 1,5 l Wasser vorgelegt und mit Hilfe von Lösung 2 auf einen pH-Wert von 12-12,5 eingestellt. Zu der alkalischen Vorlage wurde dann langsam (1 Tropfen pro Sekunde) die Lösung 1 mittels einer Schlauchpumpe getropft. Der pH-Wert wurde über die gesamte Versuchsdauer mittels einer Glaselektrode kontrolliert und gegebenenfalls durch elektronisch geregelte Zugabe von Lösung 2 auf einem Wert von 12-12,5 konstant gehalten. Durch Rühren mit einem Flügelrührer (350 Umdrehungen pro Minute) wurde eine

Thrombe erzeugt und so ständig Luftsauerstoff in die bräunlich-grünliche Suspension eingetragen. War die gesamte Menge an Lösung 1 zugetropft, wurde der entstandene bräunliche Niederschlag auf einer Labornutsche abgenutscht und mit 60°C warmem Wasser neutralsalzfrei gewaschen. Das noch feuchte Produkt wurde anschließend bei 70°C in einem Vakuumtrockenschrank 24 h lang getrocknet und mit einem Mörser zerkleinert.

Analysen:

Gehalt an	gefunden	theoretisch
Ni	43,53 %	47,8 %
Mn	9,58 %	11,2 %

Die Röntgenbeugungsanalyse (RBA) ergab das Pyroaurit-Spektrum.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung Mangan(III)-haltiger Nickel(II)-hydroxid-Pulver, wobei mehr als 50 Mol-% des Mangans in der 3-wertigen Oxidationsstufe vorliegen, durch Kopräzipitation von Nickel(II)- und Mangan-Salzlösungen mit Alkalilaugen, dadurch gekennzeichnet, daß in zweiwertigem Zustand vorliegende Nickel- und Mangan-Salzlösungen kopräzipitiert werden und das im Kopräzipitat enthaltende Mangan mit geeigneten Oxidationsmitteln in die 3-wertige Oxidationsstufe überführt wird.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel Sauerstoff, Luft und/oder Wasserstoffperoxid eingesetzt werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel Peroxodisulfate, Chlor oder Brom eingesetzt werden.
- 5 4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation im alkalischen Milieu vorgenommen wird, wobei mindestens 80 Mol-%, bevorzugt mindestens 90 Mol-%, des Mangans in die 3-wertige Oxidationsstufe überführt werden.
- 10 5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die im zweiwertigen Zustand vorliegenden Nickel- und Mangan-Salzlösungen durch Lösen von Nickel(II)- und Mangan(II)-Chloriden, Sulfaten, Nitraten und/oder Phosphaten hergestellt werden.
- 15 6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die im zweiwertigen Zustand vorliegenden Nickel- und Mangan-Salzlösungen durch anodische Auflösung von metallischem Nickel und/oder Mangan hergestellt werden.
- 20 7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die im zweiwertigen Zustand vorliegenden Nickel- und Mangansalzlösungen durch anodische Auflösung von metallischem Nickel und durch Lösen von Mangan(II)-Salzen hergestellt werden.
- 25 8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kopräzipitation in Gegenwart von löslichen Salzen der Elemente Zn, Cd, Ca, Mg, Co, Al, Fe, Cr, Ga, In und/oder der Seltenerdelemente durchgeführt wird.
9. Verwendung von gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten Mangan(III)-haltigen Nickel(II)-hydroxid-Pulver als Elektrodenmaterial in Sekundärbatterien.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 712 175 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
16.10.1996 Patentblatt 1996/42

(51) Int. Cl.⁶: **H01M 4/52**, H01M 4/50,
C01G 53/04, C01G 45/02

(43) Veröffentlichungstag A2:
15.05.1996 Patentblatt 1996/20

(21) Anmeldenummer: **95116940.8**

(22) Anmeldetag: **27.10.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL PT SE

(30) Priorität: **09.11.1994 DE 4439987**

(71) Anmelder: **H.C. Starck GmbH & Co. KG**
D-38642 Goslar (DE)

(72) Erfinder: **Axmann, Peter**
D-37085 Göttingen (DE)

(74) Vertreter: **Steiling, Lothar, Dr. et al**
Bayer AG
Konzernzentrale RP
Patente Konzern
51368 Leverkusen (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Mangan(III)-haltigem Nickelhydroxid sowie dessen Verwendung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung Mangan(III)-haltiger Nickel(II)-hydroxid-Pulver, wobei mehr als 50 Mol-% des Mangans in der 3-wertigen Oxidationsstufe vorliegen, durch Kopräzipitation von Nickel-(II)- und Mangan-Salzlösungen mit Alkalilaugen.

EP 0 712 175 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 95 11 6940

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,P, X	EP-A-0 633 223 (STARCK H C GMBH CO KG) 11.Januar 1995 * Ansprüche 1,8,11 * * Seite 2, Zeile 47 - Seite 3, Zeile 19 * * Beispiele 1,2 *	9	H01M4/52 H01M4/50 C01G53/04 C01G45/02
A	---	1-8	
A	EP-A-0 523 284 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 20.Januar 1993 * Seite 3, Zeile 9-40 * * Seite 4, Zeile 40-57 * * Ansprüche 1,18,24,25 *	1-9	
A	WO-A-94 19939 (OVONIC BATTERY CO) 15.September 1994 * das ganze Dokument *	1-9	
P,A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 10, 4.September 1995 Columbus, Ohio, US; abstract no. 118406, XP002009554 * Zusammenfassung * & MATER. RES. SOC. SYMP. PROC., 369 (SOLID STATE IONICS IV) 81-6, 1995, GUERLOU-DEMOURGES, L.; DELMAS, C.: "Crystal Chemistry and electrochemical behavior of new manganese substituted nickel hydroxides"	9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C01G H01M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheart MÜNCHEN		Abgabedatum der Recherche 29.Juli 1996	Prüfer Engl, H
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p>			

EPO FORM 1503 03.92 (P4/C03)